

Helsinki 31.5.2004

REC'D 10 AUG 2004

WIPO

PCT

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20031082

Tekemispäivä
Filing date

17.07.2003

Kansainvälinen luokka
International class

C22B

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä kuparirikasteiden sulattamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kaila
Tutkimussihteeri

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Telefax: 09 6939 5328
Telefax: + 358 9 6939 5328

MENETELMÄ KUPARIRIKASTEIDEN SULATTAMISEKSI

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään kuparisulfidipohjaisten rikasteiden sulattamiseksi, jossa menetelmässä sulatuksesta saatavaa kuonaa käsitellään
5 ainakin yhdessä hydrometallurgisessa vaiheessa.

Primäärysten kupariraaka-aineiden käsittelemiseksi on lähinnä kaksi päälinjaa. Toinen on rikastus-sulatus-raffinointielektrolyysilinja ja toinen liuotus, kuten kasaliuotus-neste-neste-uutto ja talteenotto elektrolyytisesti linja. Raaka-aineiden
10 laatuun, ympäristösuojelullisiin, maantieteellisiin ja taloudellisiin syihin liittyen molemmat prosessointilinjat ovat kohtaamassa kasvavia vaikeuksia.

Lähdettäessä rikastamaan kuparipitoisia raaka-aineita joudutaan usein toteamaan, että suuri osa mineraalisaatiota on hapettunutta ja ehkä vaikeasti vaahdotettavissa. Tällaisia ovat varsinkin kuparisilikaatteja ja rautaoksideoja sisältävät kuparimalmiot. Myöskin kuparisulfidi-pyriitti-sekarakeet voivat olla vaahdotusta ajatellen lähes mahdottomia. Oma ongelmakenttä sinänsä ovat hienorakeiset, usein pyriittiset kuparisinkkilyijymalmiot. Näiden malmioiden käsittely perinteisesti johtaa tavanomaisesti varsin heikkoon tulokseen saanteja ja rikastepitoisuuksia ajatellen. Kun kuljetuskustannukset sulattoon ovat hyvälaatuisellakin rikasteella usein liian korkeat, niin sitä ne ovat vielä suuremmassa määrin heikkolaatuiselle rikasteelle. Tällöin lisäksi ympäristöhaitat kasvavat kahdella paikakunnalla, esimerkiksi arseenin takia. Itse sulatusprosessi on tyypillisesti monivaiheinen, sisältäen sulatuksen esim. liekkisulatusuunissa, konvertoinnin, anodiunikäsittelyn, kaasuille rikkihappovalmistuksen ja kuonalle sähköuuni- tai rikastuskäsittelyn. Kupariraaka-aine voi olla myös niin rikasta tai niin vähän rautaa sisältävä, että siitä tehdään yhdessä sulatusvaiheessa suoraan raakakuparia, blisteriä. Tällöin saatava kuona johdetaan sähköuuniin pelkistettäväksi. Pelkistuksen tuloksena saadaan sula kuparirautaseos, joka johdetaan konvertointiin, ja kuona, jossa on yli 0,5 % kuparia. Vaihtoehtoisesti sähköuunikuona johdetaan lopun kuparin talteenottamiseksi rikastamoon, jolloin sähköuunissa tuotetaan anodiuniin soveltuvaa raakakuparia. Suoran raakakuparisulatuksen
30

kuonan korkean kuparipitoisuuden vuoksi, tavallisesti 12 paino-% tai yli, ja usein korkeiden epäpuhtauspitoisuuksien vuoksi, tällaisia käsittelyjä varten tarvittava investointi on korkea, samoin kuin käyttökustannukset, esimerkiksi sähkön hinnan takia.

5

Mitä tulee toiseen valtamenetelmään – kasaliuotuksesta lähtevään prosessointiin, on silläkin edessä vaikeammat ajat. Niin kauan kuin malmi ei sisällä merkittävästi jalometalleja, eikä merkittävästi kuparia kalkopyriittina, CuFeS_2 , tai muuna vaikeasti liukenevana yhdisteenä, on asia kohtuullisen hyvin. Kuitenkin pääsääntöisesti kasvava osa jo toiminnassakin olevien kaivosten raaka-aineesta muodostuu nimenomaan hidasliukoisista kuparimineraaleista. Tämä merkitsee lisääntyviä kustannuksia. Tässä toisessa menetelmässä on myös se haittapuoli, johon jo rakennetut laitokset joutuvat vähän kerrassaan mukautumaan, nimittäin lähes kaikkien kaivosten rajoittunut elinikä. Jos koko prosessiketju kaivoksesta katodikupariin pohjautuu yhteen esiintymään, on laitos tavanomaisesti kestävämmässä tilanteessa malmivarojen ehtyessä. Lopputulos on, että investoidun pääoman tuotto ei ole paras mahdollinen.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tekniikan tason mukaisia haittapuolia ja aikaansaada entistä parempi menetelmä kuparisulfidipohjaisten rikasteiden sulattamiseksi ja sulatuksesta saatavaa kuonaa käsitellä kuparin talteensaamiseksi ainakin yhdessä hydrometallurgisessa vaiheessa. Keksinnön olennaiset tunnusmerkit selviävät oheisista patenttivaatimuksista.

Keksinnön mukaisesti kuparisulfidipohjainen raaka-aine yhdessä kuonamuodostusaineen, hapetuskaasun ja prosessikierrosta saatavan kupariraaka-aineen kanssa johdetaan sulatusuuniin raakakuparin valmistamiseksi. Ainakin osa sulatusuuniin, kuten liekkisulatusuuniin, syötettävästä kuparisulfidipohjaisesta raaka-aineesta on sulatuksesta saatavan kuonan hydrometallurgisessa käsittelyssä aikaansaattua kuparisulfidipitoista raaka-ainetta. Sulatuksesta saatava raakakupari johdetaan edelleen puhtaan kuparimetallin valmistukseen. Raakakuparin sulatuksesta saatava kuona ja mahdollinen pölymateriaali johde-

taan hapettuvissa olosuhteissa tapahtuvaan happoliuotukseen, jotka hapettavat olosuhteet aiheuttavat kuonassa olevan raudan saostumisen ja kuparin liukemisen. Happoliuotuksesta saatavassa liuoksessa oleva kupari johdetaan edelleen kuparin poistoon konversiolla kuparisulfidipitoisen rikasteen avulla.

- 5 Kuparin konversiosta saatava kuparisulfidi palautetaan takaisin syötettäväksi raakakuparin suorasulatukseen. Kuparipoiston liuosjäännös, joka sisältää muita arvometalleja, kuten nikkeliä ja sinkkiä, johdetaan tarvittaessa arvometallien talteenottamiseksi yhteen tai useampaan uuteen konversiovaiheeseen esimerkiksi rautasulfidin läsnä ollessa.

10

- Keksinnön mukaisessa menetelmässä noin 25 %:a tai enemmän kuparia sisältävä raaka-aine sulatetaan yhdessä vaiheessa edullisesti suoraan raakakupariksi. Sulatukseen menevä kupari-raaka-aine voi sisältää jalometallien, kuten kulta, hopea, platina, palladium ja rhodium, lisäksi muutoin merkittävän määrän epäpuhtauksia, kuten sinkkiä, nikkeliä, kobolttia, molybdeenia. Esimerkiksi nikkelipitoisuudet voivat olla välillä 1 – 2 %. Suorassa raakakuparisulatuksessa käytettävä kuona voi olla joko ns. silikaattipohjainen tai ferriittipohjainen raaka-aineen koostumuksesta riippuen. Siten esimerkiksi jos raakakuparisulatukseen tulevassa raaka-aineessa on merkittäviä pitoisuuksia kobolttia tai nikkeliä, kuonassa pitää olla riittävästi spinellirakenteita muodostavia komponentteja, kuten ferriittiä.

- Keksinnön mukaisessa menetelmässä raakakuparin valmistuksesta saatava kuona ja edullisesti raakakuparin sulatuksen poistokaasuista talteen otettu pöly liuotetaan. Liuotukseen käytettävä reagenssi riippuu kuonan ja pölyn rakenteesta ja pitoisuuksista; edullisimpia ovat rikkihappoa tai suolahappoa sisältävät liuokset tai niiden yhdistelmät. Ennen liuotusta kuona granuloidaan ja tarvittaessa jauhetaan. Liuotukseen, joka edullisesti suoritetaan lämpötila-alueella 50 – 105 °C, johdetaan hapon lisäksi konversiovaiheessa syntyvää rautapitoista hapanta liuosta ja happipitoista kaasua esimerkiksi raudan hapettamiseksi hematiitiksi, götiitiksi tai jarosiitiksi. Keskeistä liuotusvaiheen toimivuudelle on, että liuosvaihetta ohjataan US-patenttien 5,108,495 ja 4,561,970 kuvauksen mukaisesti

keskeisten liukenevien ja saostuvien faasien pintatilaa ja reaktioita mitaten ja säätäen käyttäen apuna mineraalipohjaisten elektrodien avulla mitattuja mineraalikohtaisia potentiaaleja, impedanssiarvoja ja liuoksen pitoisuusarvoja. Eräänä syynä tähän on kuonissa ja pölyissä ainakin aika ajoin esiintyvät pinta-

5 aktiivisia yhdisteitä muodostavat aineet, kuten tina, antimoni ja pii. Kun kuonasta ja pölystä on saatu arvoaineet liuokseen, niin jäljelle jäävä kiintoaine on pesun ja mahdollisen lisäkäsittelyn jälkeen ympäristöä ajatellen harmitonta.

Raakakuparin valmistuksen kuonan liuotuksesta saatava liuos johdetaan kuparin ja muiden arvoaineiden poistoon. Poisto tehdään ns. konversiolla lämpötila-

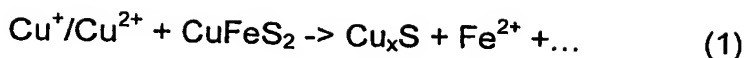
10 alueella 80 – 200 °C, edullisesti 150 – 190 °C, atmosfäärisissä olosuhteissa tai vaihtoehtoisesti autoklaaviolosuhteissa. Jos käytetään autoklaaviolosuhteita, laitteena voi olla perinteinen monikammioinen reaktori tai ns. putkiautoklaavi, jossa sisään tuleva liete lämpimää poistuvalla lietteellä. Prosessin lämpötila mää-

15 räytyy paitsi liuospohjasta, hapetus/pelkistysasteista, niin myös konversiossa käytettävien mineraalien laadusta ja raakoosta. Edullisesti kuparin ja muiden arvokomponenttien talteenottoon liuoksesta konversiovaiheissa käytetään myöskin edellä mainitun US-patentin 5,108,495 mukaista menettelyä. Konversio tehdään käyttäen esimerkiksi sulfidifaaseja, kuten CuFeS_2 , Fe_{1-x}S ,

20 $(\text{Zn,Fe,Mn})\text{S}$, PbS , NiS , FeS , poistettavasta arvokomponentista riippuen. Edullista on luokitella käytettävä sulfidirikaste mahdollisimman suppealle raekokoalueelle, jolloin vältetään tilanteelta, että esimerkiksi hienot kalkopyriitti (Cu-FeS_2)-rakeet muuttuvat Cu_xS :ksi ja muutamat, pinta-alaltaan pientä osaa, mutta painoltaan kohtalaista osaa edustavat karkeat CuFeS_2 -rakeet reagoivat hitaammin Cu_xS :ksi. Vaikka karkeaa CuFeS_2 ei jauhettaisikaan hienommaksi keskimääräinen konversionopeus saadaan täten suuremmaksi. Karkeammilla CuFeS_2 -rakeilla on keskimääräistä tärkeämpää käyttää edellä mainittujen US-

25 patenttien 5,108,495 ja 4,561,970 periaatteita pintarakenteiden säätöön. Pintarakenteiden säädön käytön tuomiin etuihin kuuluu mm.:

30 - hapon, H_2SO_4 , HCl jne., kierrätyksen mahdollistaminen Fe^{2+} -suolan avulla johdettua konversiossa tapahtuvasta, tyyppiä



olevasta reaktiosta ja kuonan liuotuksessa tapahtuvasta raudan saostumisesta ja hapon vapautumisesta,

- 5 - sulatusprosessin syötteen kuparipitoisuus kasvaa, mikä on johtuen parantuneesta kuparin suorasta saannista raakakupariin tärkeää taloudelle,
- CuFeS_2 :n käyttö mahdollistaa köyhemmän kupariraaka-aineen käytön kuparin suorasulatuksessa, kun em. konversiosta tulee rikasta jalometallit sisältävää Cu_xS :aa raakakuparin sulatukseen siten, että sulatusuuniin tulee vähemmän
- 10 kuonautuvaa rautaa,
- tuotannon lisäykseen johtavat toimenpiteet voidaan tehdä edullisesti myös vanhoilla laitoksilla.

- Konversiossa saatu kuparisulfidituote, Cu_xS -tuote, sisältää tavallisesti 45 – 75
- 15 % kuparia, riippuen mm. CuFeS_2 -rikasteen sivukivi- ja FeS_2 -pitoisuuksista. Tämä konversiosta saatu kuparisulfidi johdetaan edelleen raakakuparin sulatuksen syötteenä kuparirikasteen mukana. Konversiosta jäänyt esimerkiksi sinkkiä, nikkeliä, kobolttia ja rautaa sisältävä liuos johdetaan haluttaessa uuteen konversiovaiheeseen, johon lisätään rautasulfidia muuttamaan esimerkiksi liu-
 - 20 oksessa oleva sinkki tai nikkeli omaksi sulfidikseen. Tarvittaessa konversiovaiheita voi olla kolme tai enemmän poistettavien arvokomponenttien määrästä riippuen.

- Keksintöä selostetaan lähemmin seuraavassa viitaten oheiseen piirustukseen,
- 25 jonka kuvio esittää erästä keksinnön edullista sovellutusmuotoa skemaattisena virtauskaaviona.

- Keksinnön mukaisesti suspensiosulatusuuniin 1 syötetään kuparisulfidirikastetta 2, suspensiosulatusuunin kuonan jatkokäsittelystä saatua kuparisulfidimateriaalia 3, happipitoista kaasua 4 ja kuonan muodostajaa 5. Sulatuksen yhteydessä syntyneet poistokaasut 6 johdetaan jätelämpökattilaan 7 ja sähkösuodattimeen 8, joissa poistokaasuista 6 erotetaan niiden mukana kulkeutunut kiinto-
- 30

- aines, pöly 9. Suspensiosulatusuunin 1 sulatuksen yhteydessä syntyvä raakakupari 10 poistetaan uunista 1 ja johdetaan jatkokäsittelyyn kuparimetallin aikaansaamiseksi sinänsä tunnetulla tavalla. Sen sijaan suspensiosulatusuunissa 1 syntyvä kuona 11 jäähdytetään, hienonnetaan ja johdetaan liuotukseen 12.
- 5 Liuotukseen 12 johdetaan edullisesti myös poistokaasuista talteen otettu pöly 9. Liuotusvaiheeseen 12 johdetaan lisäksi rikkihappoa 13 ja ilmaa 14, samoin kuin liuotusvaiheeseen 12 palautetaan ainakin yhdessä liuotusvaihetta 12 seuraavassa prosessivaiheessa syntynyttä rautaa 15 edullisesti sulfaattimuodossa happamassa liuoksessa.
- 10
- Liuotusvaiheessa 12 kuonassa 11 oleva kupari liukenee kuparisulfaatiksi 16. Sen sijaan kuonassa 11 oleva rauta saostetaan ja rauta menee liuotuksen jäteteeseen 17. Liuotusvaiheessa 12 syntynyt olennaisesti rautavapaa sulfaattipitoinen liuos 16 sisältäen esimerkiksi kuparisulfaattia johdetaan edelleen kon-
- 15 versiovaiheeseen 19, johon lisäksi syötetään kuparisulfidirikastetta 18 liuoksessa olevan kuparin käsittelemiseksi konversiolla. Konversio tapahtuu edullisesti seuraavan periaatereaktion (2) mukaisesti



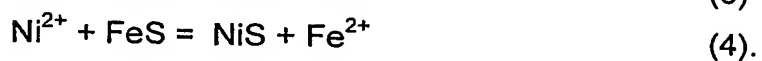
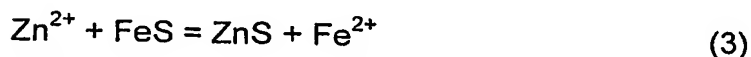
20

Reaktiossa (2) syntyvä kiinteä kuparisulfidi (Cu_xS) palautetaan takaisin suspensiosulatusuunin 1 syötteeksi 3. Samoin reaktiossa (2) syntyvä rautasulfaatti (FeSO_4) liuos palautetaan takaisin sulatuksesta saatavan kuonan liuotusvaiheeseen 12.

25

Konversiovaiheesta 19 poistuva liuos sisältäen esimerkiksi kuonassa 11 olleet sinkin, nikkelin ja koboltin johdetaan tarvittaessa uuteen konversiovaiheeseen 20, johon syötetään esimerkiksi rautasulfidia 21 konversion mahdollistamiseksi seuraavien periaatereaktioiden (3) ja (4) mukaisesti:

30



Konversiovaiheen 20 reaktioissa (3) ja (4) syntyvä rautasulfaattiliuos (FeSO_4) yhdistetään konversiovaiheesta 19 tulevaan liuokseen ja palautetaan takaisin liuotusvaiheeseen 12. Reaktioiden (3) ja (4) saostetut sinkki ja nikkeli 22 johdetaan edelleen käsiteltäväksi haluttuun muotoon. Mikäli kuona 11 sisältää lisää arvometalleja, vastaavia konversiovaiheita voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi lyijylle ja koboltille.

Esimerkki:

10

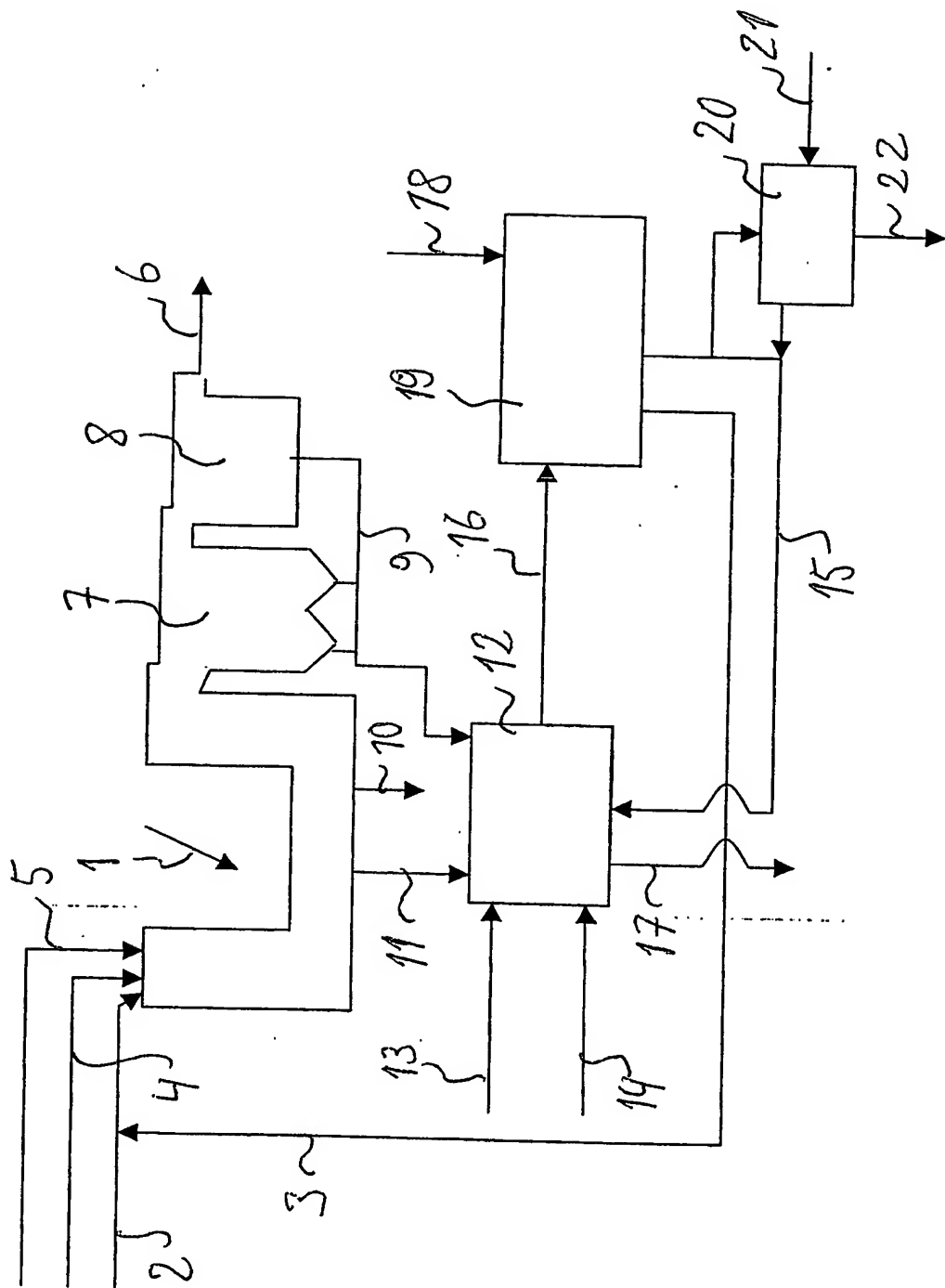
Keksinnön mukaista menetelmää käyttäen syötettiin liekkisulatusuuniin kuparisulfidipitoista materiaalia siten, että syöte sisälsi 68,6 t/h kuparisulfidirikastetta sekä keksinnön mukaisesta konversiovaiheesta palautettua saostettua kuparisulfidia 31,4 t/h. Syötteestä saatiin muodostumaan 32,0 t/h raakakuparia sekä 15 68 t/h raakakuparisulatuksen kuonaa.

Raakakuparisulatuksen kuona johdettiin liuotusvaiheeseen, johon lisäksi syötettiin rikkihappoa ja happea sekä menetelmän jatkovaiheissa syntynyttä rautasulfaattiliuosta. Liuotusvaihe suoritettiin atmosfääriliuotuksena, jossa kupari liukeni 20 rikkihappoon ja rauta saostettiin. Liennut kupari johdettiin edelleen konversiovaiheeseen, johon lisäksi syötettiin kuparisulfidirikastetta 25,8 t/h. Sekä konversiovaiheeseen syötettävän rikasteen kupari että liuoksessa oleva kupari saatiin konversiolla sulfidimuotoon, joka palautettiin liekkisulatusuunin syötteeksi. Konversiossa liennut rauta palautettiin takaisin kuparin liuotusvaiheeseen saostettavaksi. 25 Kuonan sisältämät muut arvometallit johdettiin jatkokonversiovaiheeseen talteenottoa varten.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä sulfidisten kuparirikasteiden sulattamiseksi, jossa menetelmässä kuparisulfidipitoista materiaalia sulatetaan sulatusuunissa (1) raakakuparin ja
5 kuonan muodostamiseksi, **tunnettu** siitä, että ainakin osa (3) sulatusuunin (1) syötteestä on sulatuksessa syntyneen kuonan (11) hydrometallurgiseen jatkokäsittelyyn (12,19) syötetyn sulfidipohjaisen materiaalin (2) avulla aikaansaattua kuparisulfidipitoista (3) materiaalia.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulatuksessa syntynyt kuona (11) käsitellään ainakin kaksivaiheisessa hydrometallurgisessa (12,19) jatkokäsittelyssä.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuona (11) liuotetaan (12) kuonan sisältämän kuparin saamiseksi liukoiseen muotoon ja kuparin sisältämä liuos (16) johdetaan konversiovaiheeseen (19) liukoisen kuparin muuttamiseksi sulfidipitoisen materiaalin avulla kuparisulfidimuotoon (3).
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulatuksesta saatava kuona (11) on silikaattipohjainen.
5. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sulatuksesta saatava kuona (11) on ferriittipohjainen.
- 25 6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonan liuotus (12) suoritetaan atmosfääriliuotuksena.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonan liu-
30 otus (12) suoritetaan lämpötilassa 50 – 105 °C.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonan liuotus (12) suoritetaan autoklaavissa.
9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonasta liuotetun kuparin konversio (19) sulfidiksi suoritetaan lämpötilassa 90 – 200 °C.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuonasta liuotetun kuparin konversio (19) sulfidiksi suoritetaan lämpötilassa 150 – 190 °C.
11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että raakakuparin sulatuksen poistokaasuista talteen otettu pöly (9) liuotetaan yhdessä raakakuparin sulatuksen kuonan (11) kanssa.
12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuosvaihetta (12) ja konversiovaihetta (19) ohjataan keskeisten liukenevien ja saostuvien faasien pintatilaa ja reaktioita mitaten ja säätäen käyttäen apuna mineraalipohjaisten elektrodien avulla mitattuja mineraalikohtaisia potentiaaleja, impedanssiarvoja ja liuoksen pitoisuusarvoja.



LS

1